

Solventes Vitales

H₂O, NH₃, CH₄

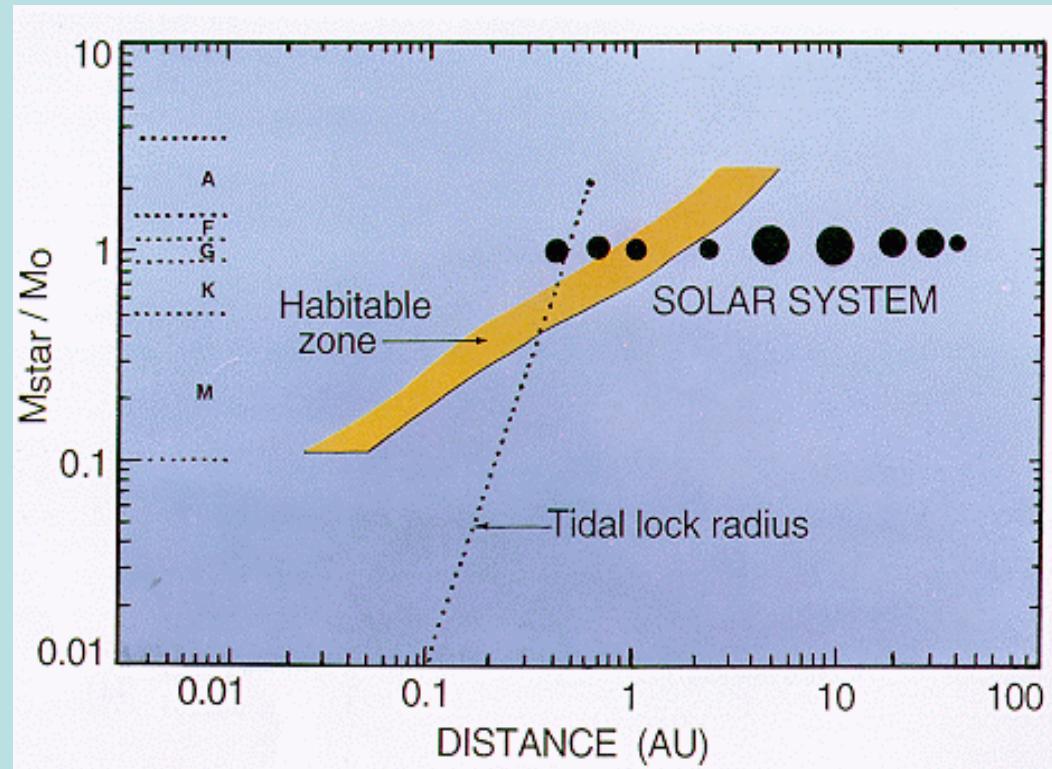
Requisitos para vida “**como la conocemos**”

- Planeta con entorno estable
- Los elementos correctos: CHONPS
 - Carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo
 - Traza de elementos, como hierro (Fe) y magnesio (Mg)

- **Un Solvente Líquido (Agua)**
- Temperatura correcta
- Una fuente de energía:
 - Luz
 - Compuestos químicos

Temperatura correcta

- Calor (de la estrella) decrece con la distancia.
- Zona amarilla = agua líquida en la superficie del planeta.
- Las estrellas se hacen más calientes al envejecer, zona amarilla se aleja.
- Rotación planetaria suaviza la temperatura.



Un Solvente Líquido (Agua)

- **¿Porqué Líquido?**
 - Permite un fácil movimiento de las moléculas desde y hacia centros de reacción.
 - Permite la creación de moléculas complejas
 - Facilita las reacciones químicas
 - Estabiliza los productos de reacción si tiene la propiedad fisicoquímica adecuada
- **Propiedades que debe tener?**
 - Rango de liquidez razonablemente grande para que los organismos permanezcan operacionales bioquímicamente en un rango amplio de temperaturas.



Un Solvente Líquido (Agua)

- ¿Porqué Agua?

- **H₂O es abundante** en el sistema solar y con propiedades fisico-químicas adecuadas.
- Tiene a **alta constante dieléctrica**
Provee aislación eléctrica adecuada de los alrededores
- Posee un **elevado calor específico**
Provee estabilidad térmica a los organismos en el evento de variaciones extremas de temperatura en el ambiente.



Un Solvente Líquido (Agua)

- Posee una **baja viscosidad**, no es demasiado espeso y resistente al flujo (no es una característica esencial).

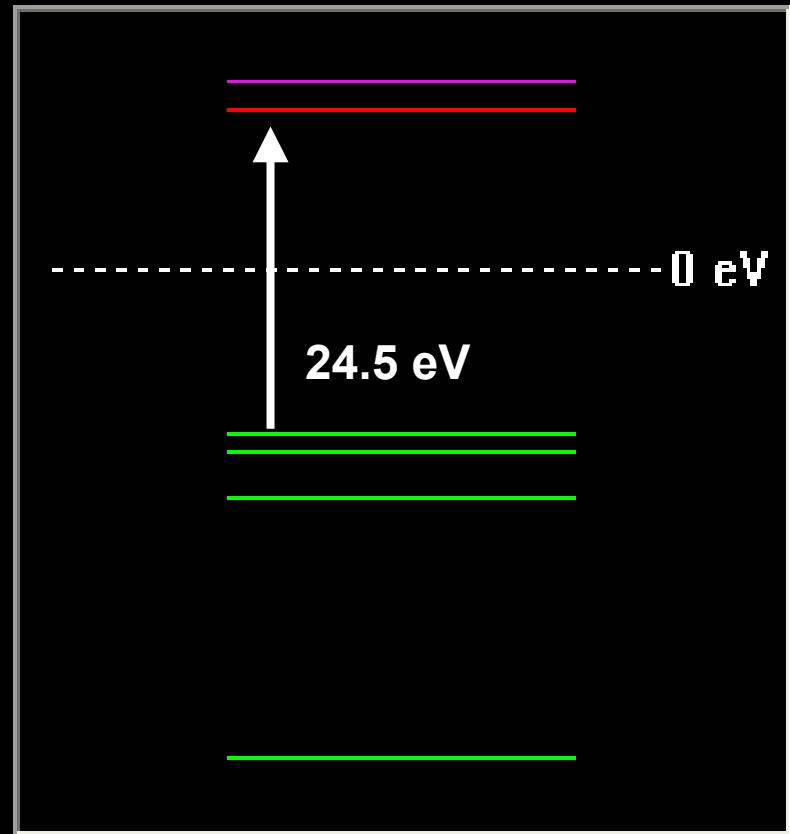
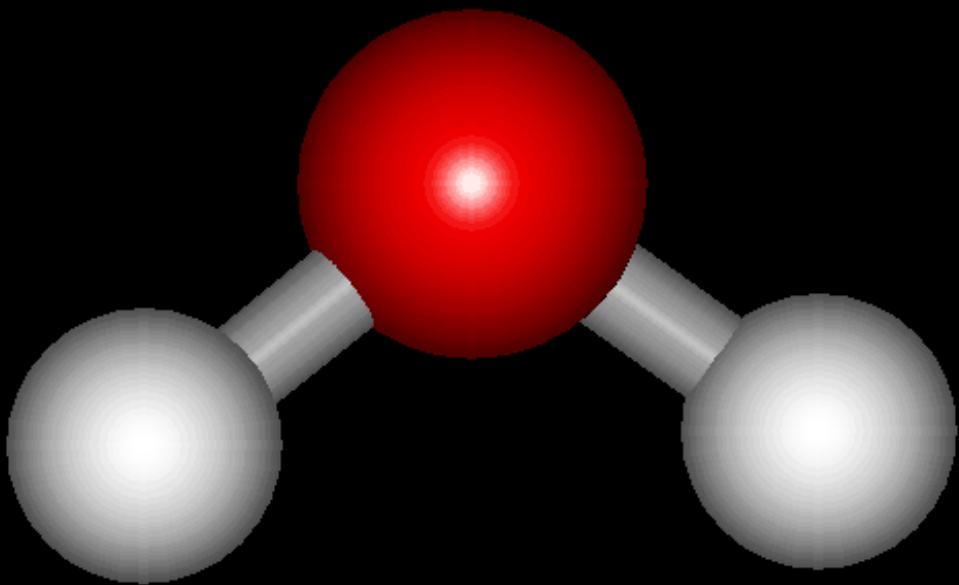
–Sin embargo **Amoníaco líquido (NH_3)**

Hidrocarburos (metano CH_4 , etano)

....Y muchos más también posibles.



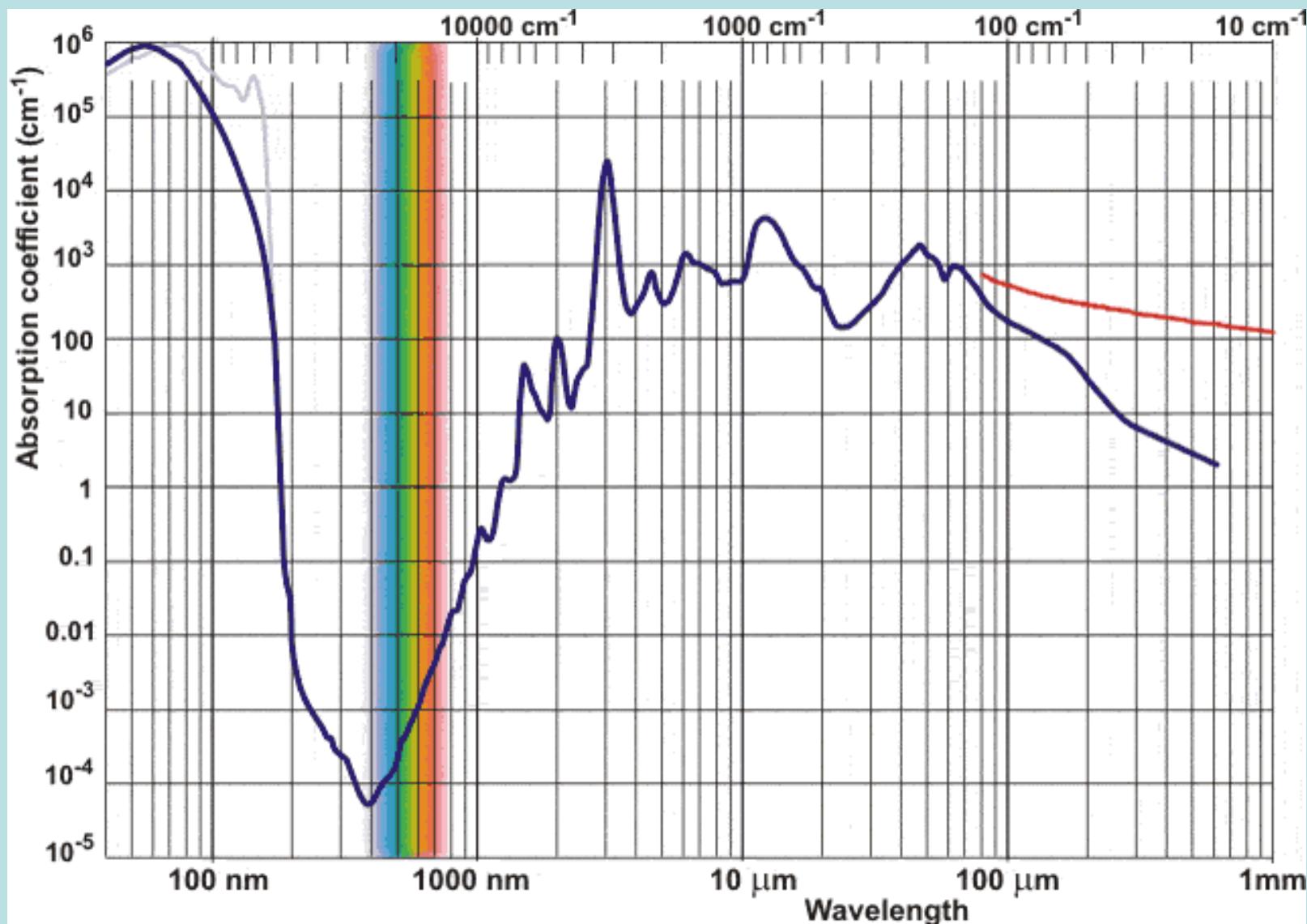
Propiedades del agua



24.5 eV \approx 197.500 cm⁻¹ (506.3 Å)

Espectro UV – Visible de agua líquida

Coeficientes de Absorción



- El agua es casi perfectamente transparente a la luz visible, propiedad que permite la fotosíntesis y permite la producción de biomasa y oxígeno.

El agua es levemente de color azul

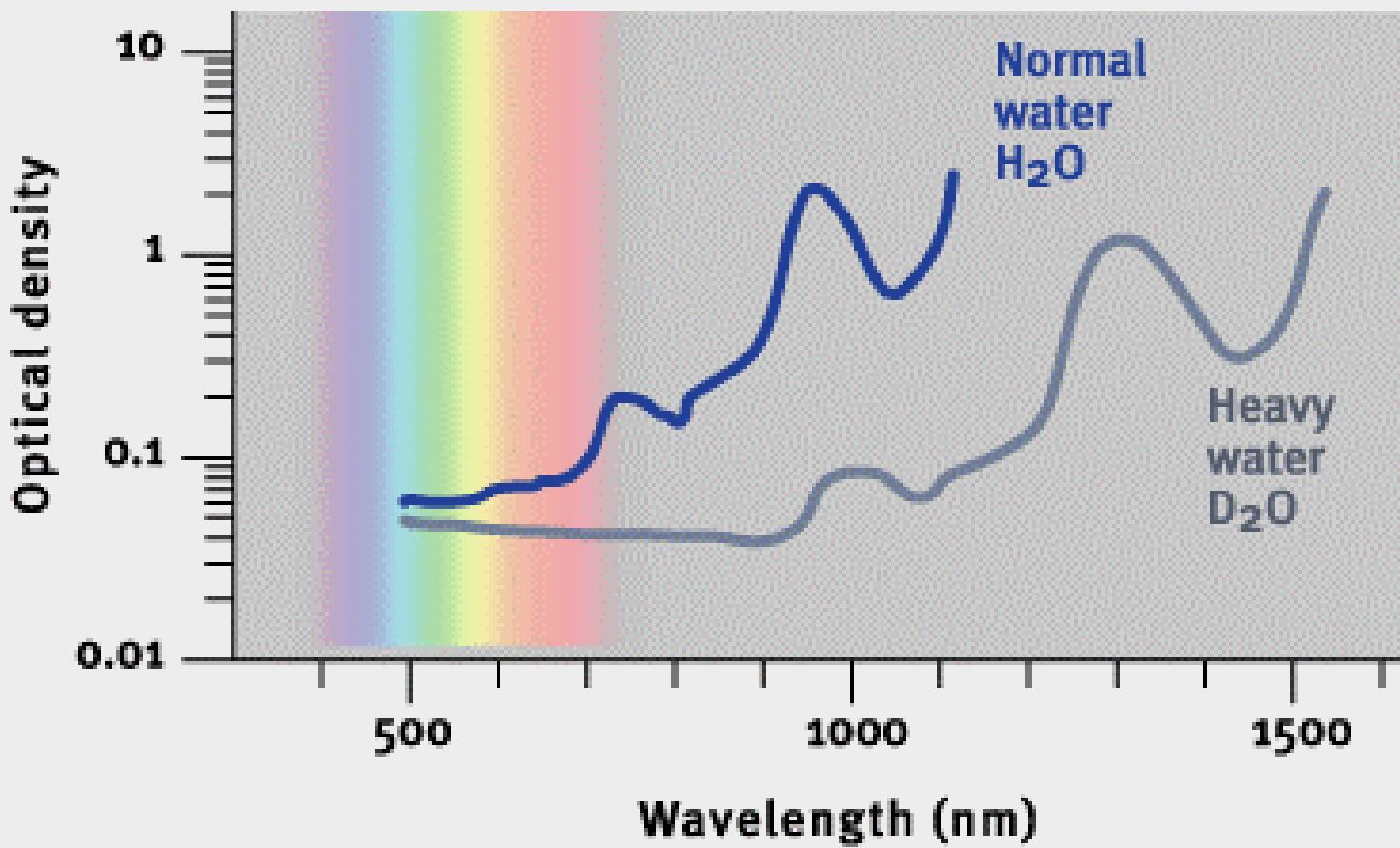
Este espectro de absorción del agua (la luz roja se absorbe 100 veces más que la luz azul), junto con la dispersión 5 veces mayor de la luz azul comparada con la roja, contribuye al color azul de los lagos y el océano.

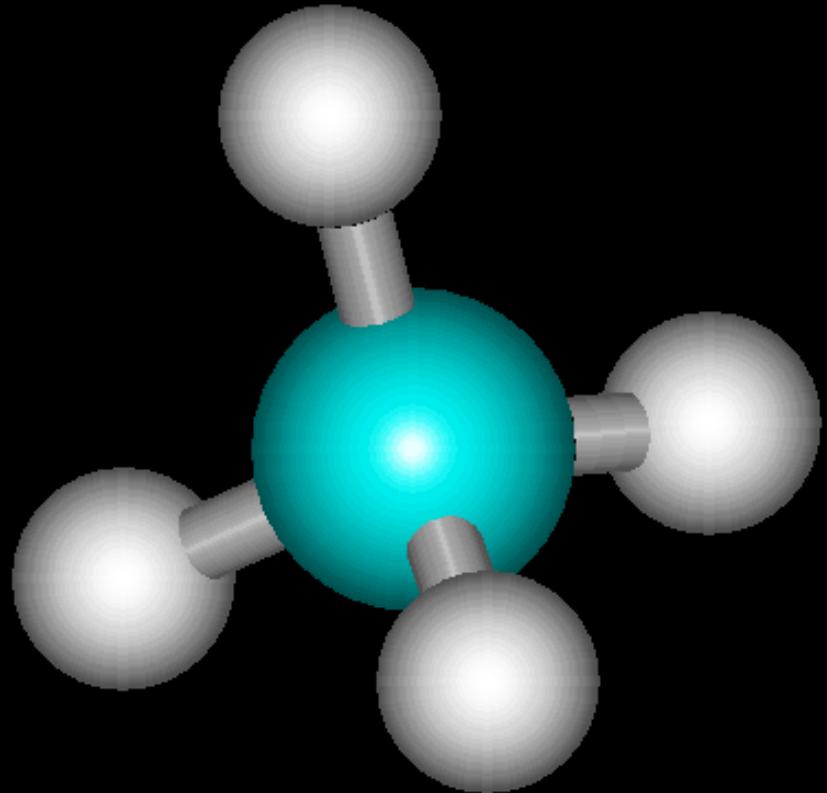
- Metano



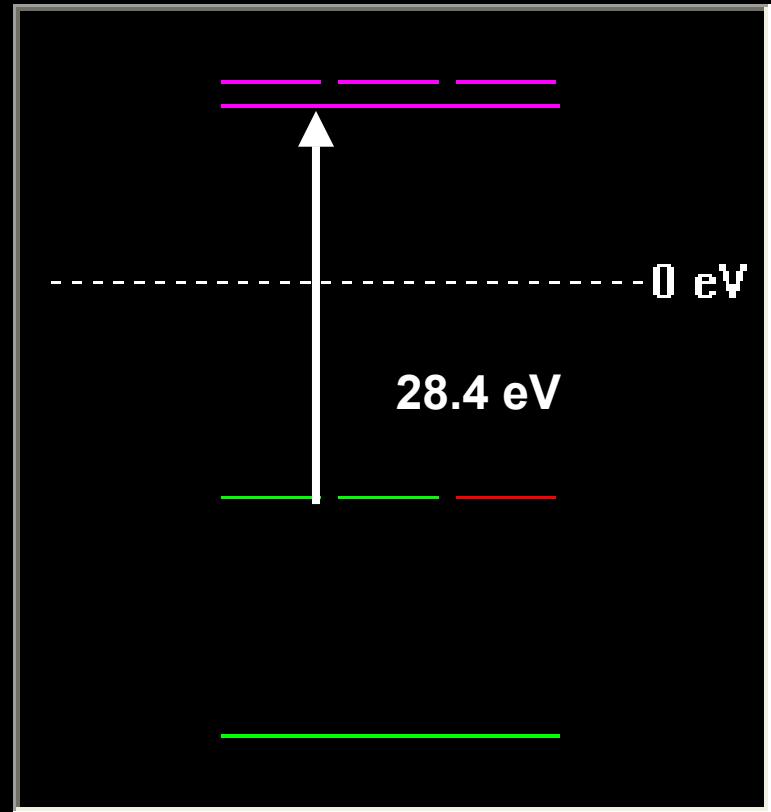
- Amoníaco

Comparison of absorption of H_2O and D_2O

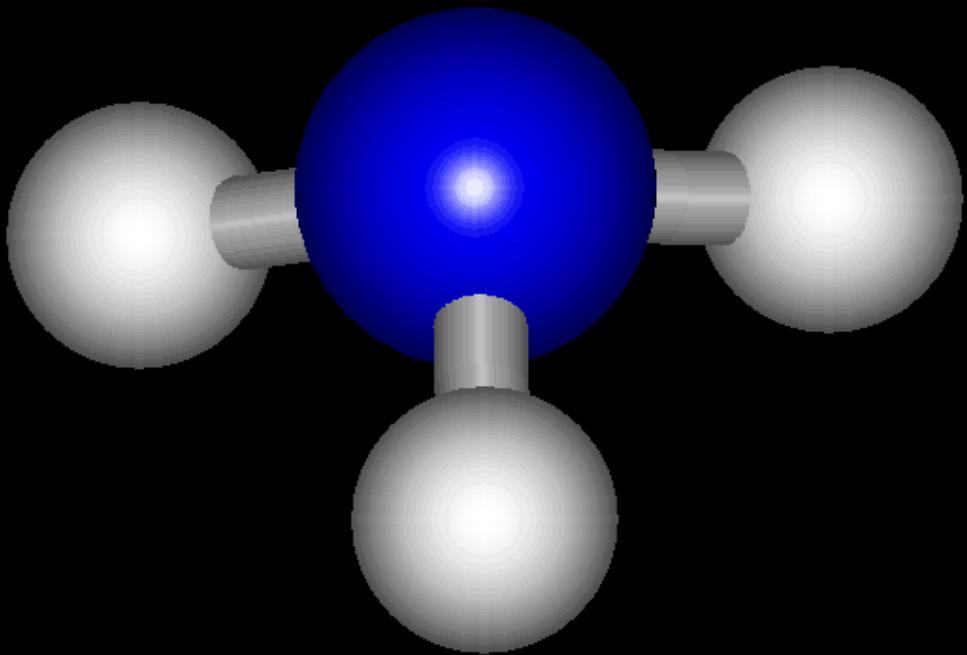




Metano
(436 Å)



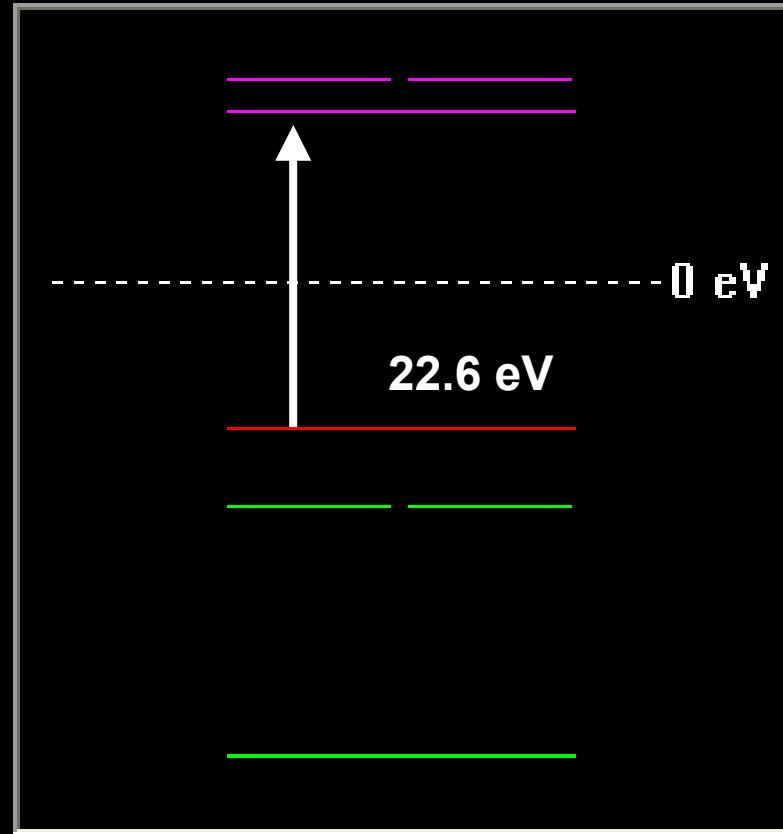
(H₂O: 24.5 eV)

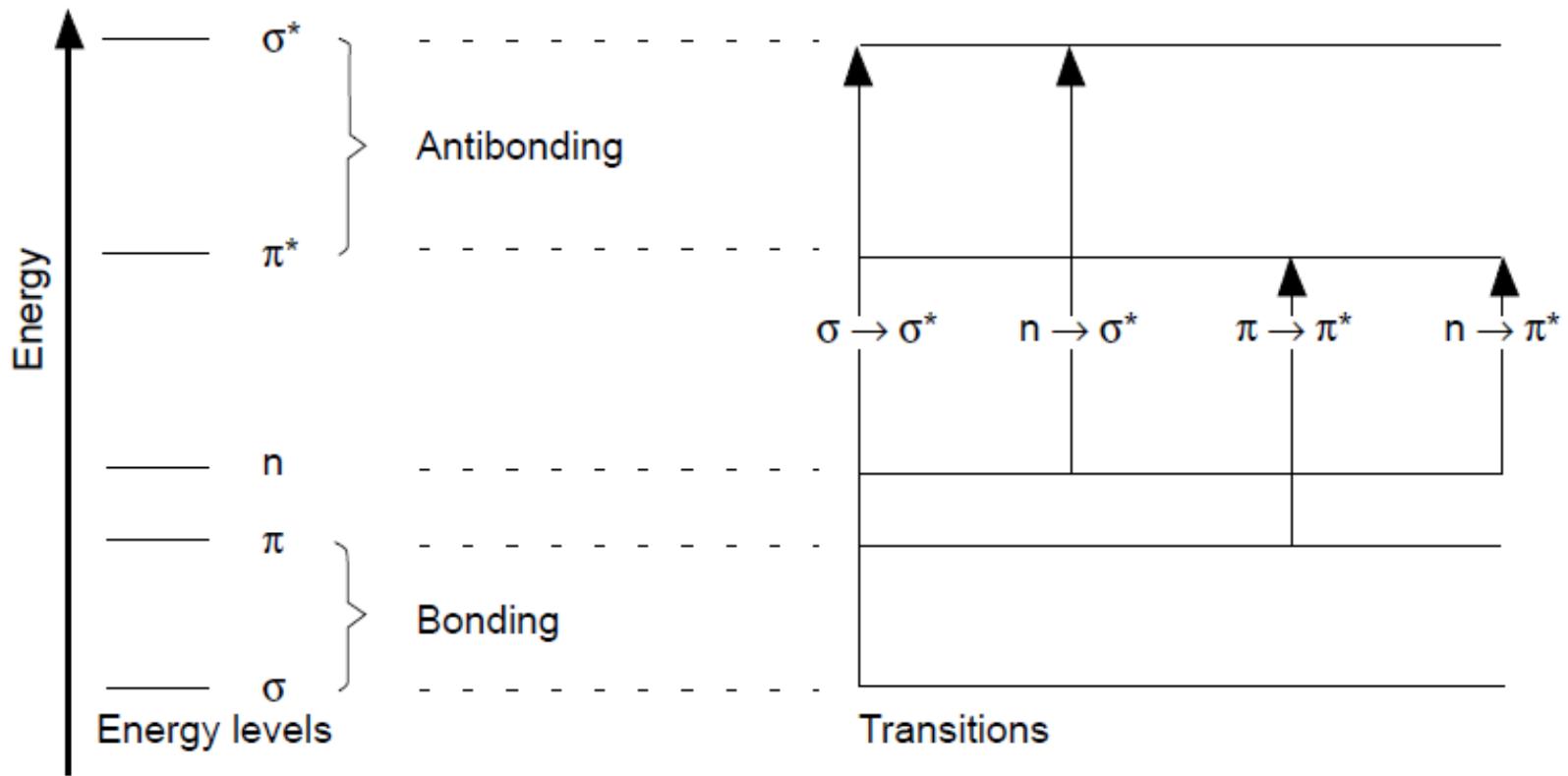


Amoníaco

(548 Å)

(H₂O: 24.5 eV)





Compuesto	λ (nm)	Intensidad	transición mínima energía
CH_4	122	intensa	$s-s^*$ (C-H)
NH_3	~ 130	intensa	$n-s^*$

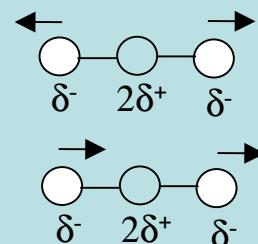
Vibraciones Activas en IR

(tener un **momento dipolar** que cambie como resultado de la vibración)

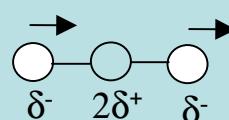
CO₂: 3(3)-5 = 4 modos

degeneradas -single IR peaks idénticos

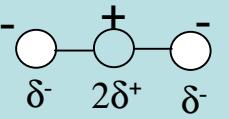
}



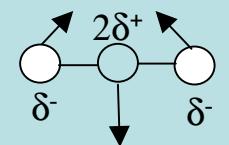
$\mu = 0$; IR inactiva



$\mu > 0$; IR activa

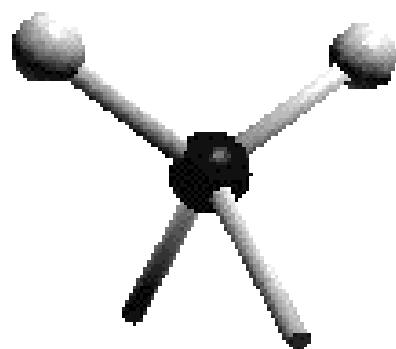


$\mu > 0$; IR activa

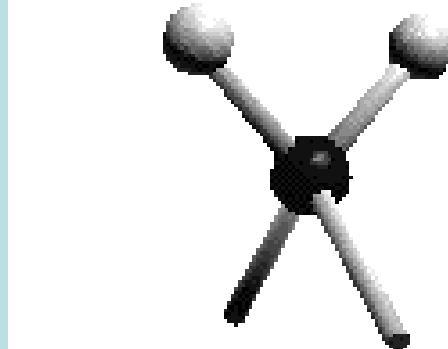


$\mu > 0$; IR activa

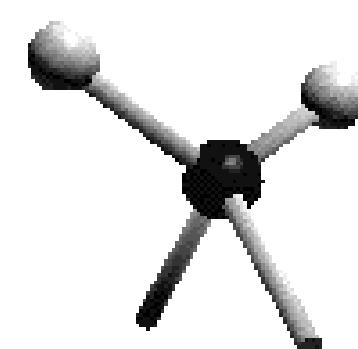
Aqua: = 3 modos



v_1



v_2

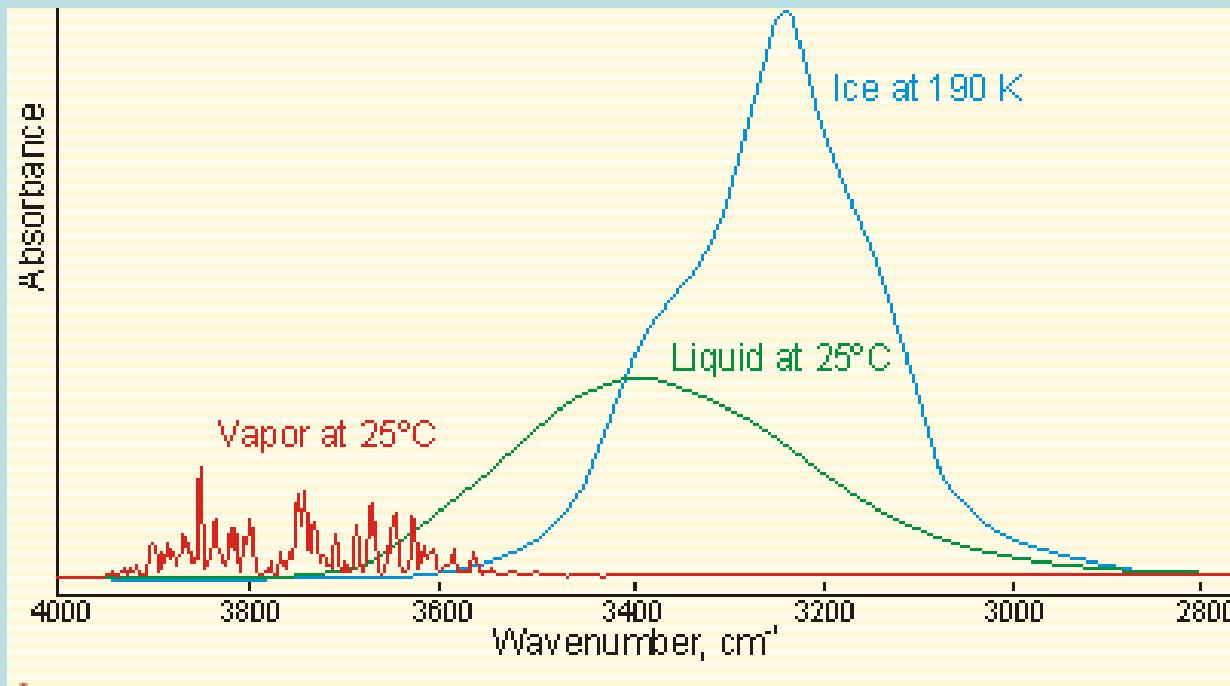


v_3

Copyright © 1997 Charles B. Abrams

Copyright © 1997 Charles B. Abrams

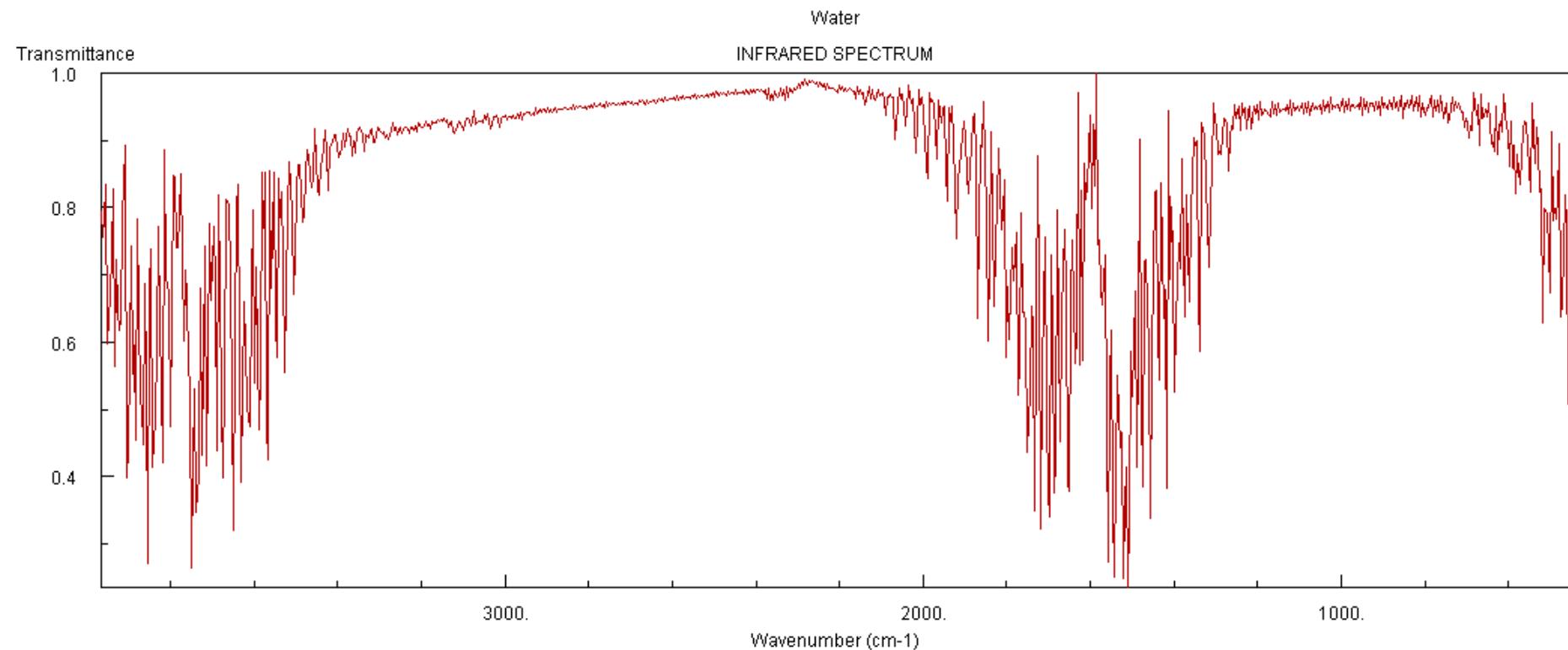
Copyright © 1997 Charles B. Abrams



Vibraciones principales de isótopologos de agua

Gas	ν_1 , cm ⁻¹	ν_2 , cm ⁻¹	ν_3 , cm ⁻¹
H_2^{16}O	3657.05	1594.75	3755.93
H_2^{17}O	3653.15	1591.32	3748.32
H_2^{18}O	3649.69	1588.26	3741.57
HD^{16}O	2723.68	1403.48	3707.47
D_2^{16}O	2669.40	1178.38	2787.92
T_2^{16}O	2233.9	995.37	2366.61

Espectro Infrarrojo de Agua



3657.05 cm⁻¹
27300 Å

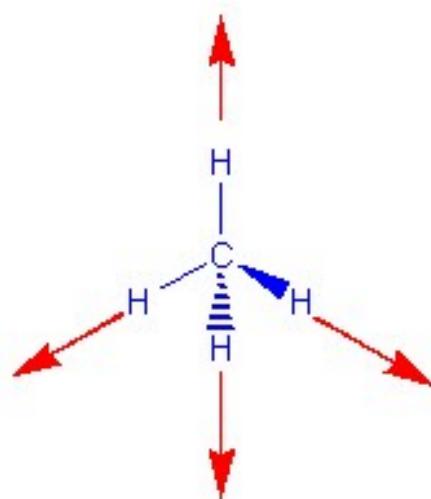
3755.93 cm⁻¹

1594.75 cm⁻¹
62700 Å

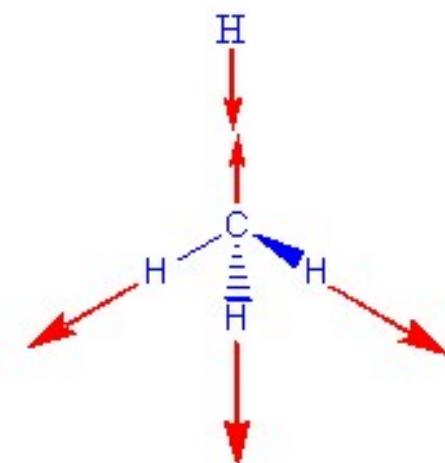
The stretching modes of CH_4

Metano CH_4 :

= 9 modos

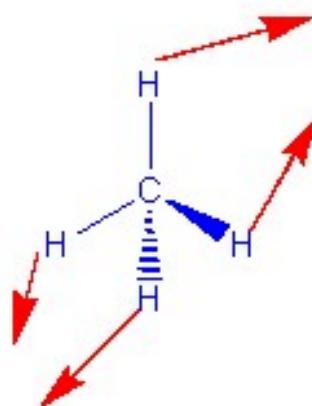


Symmetrical stretch

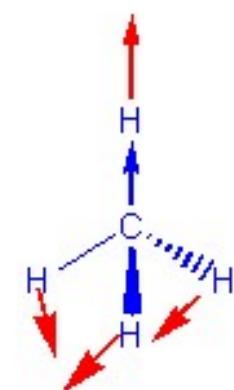


Asymmetric stretch-

The bending modes of CH_4

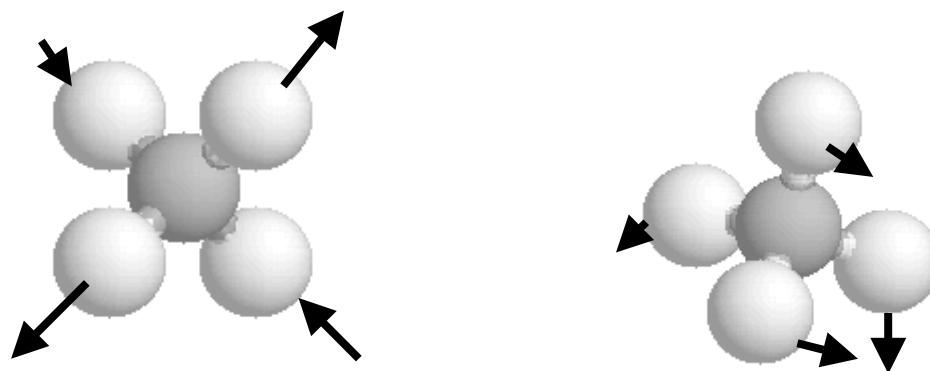
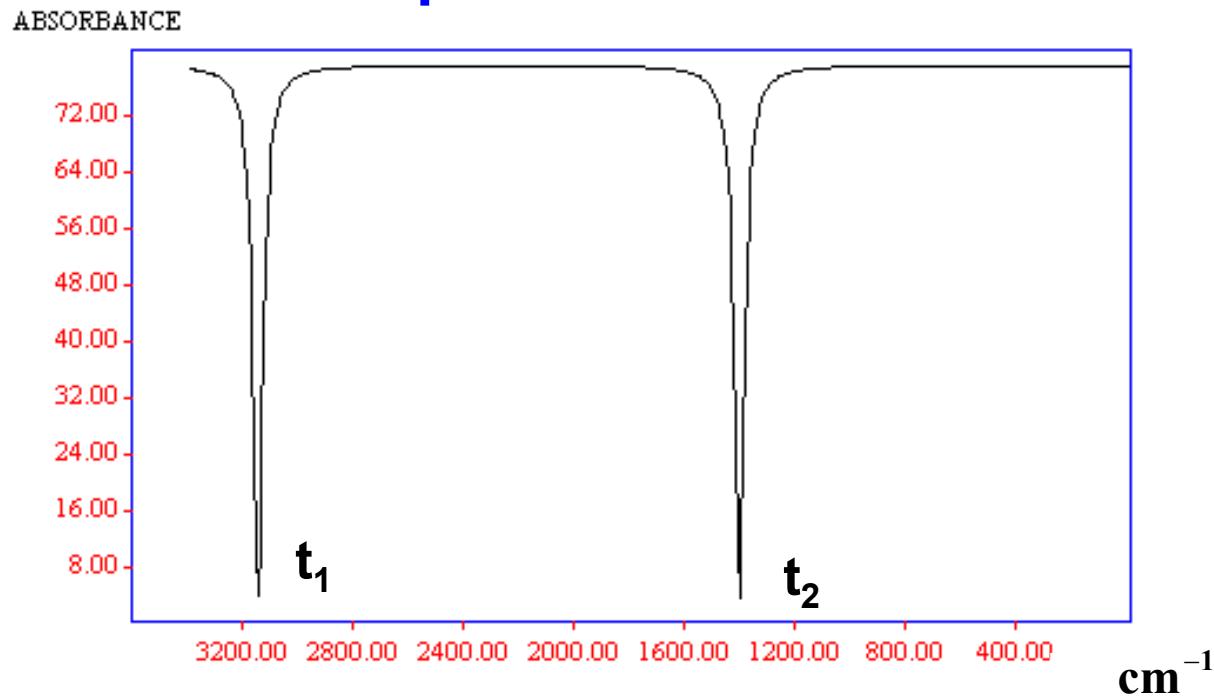


Symmetric bend

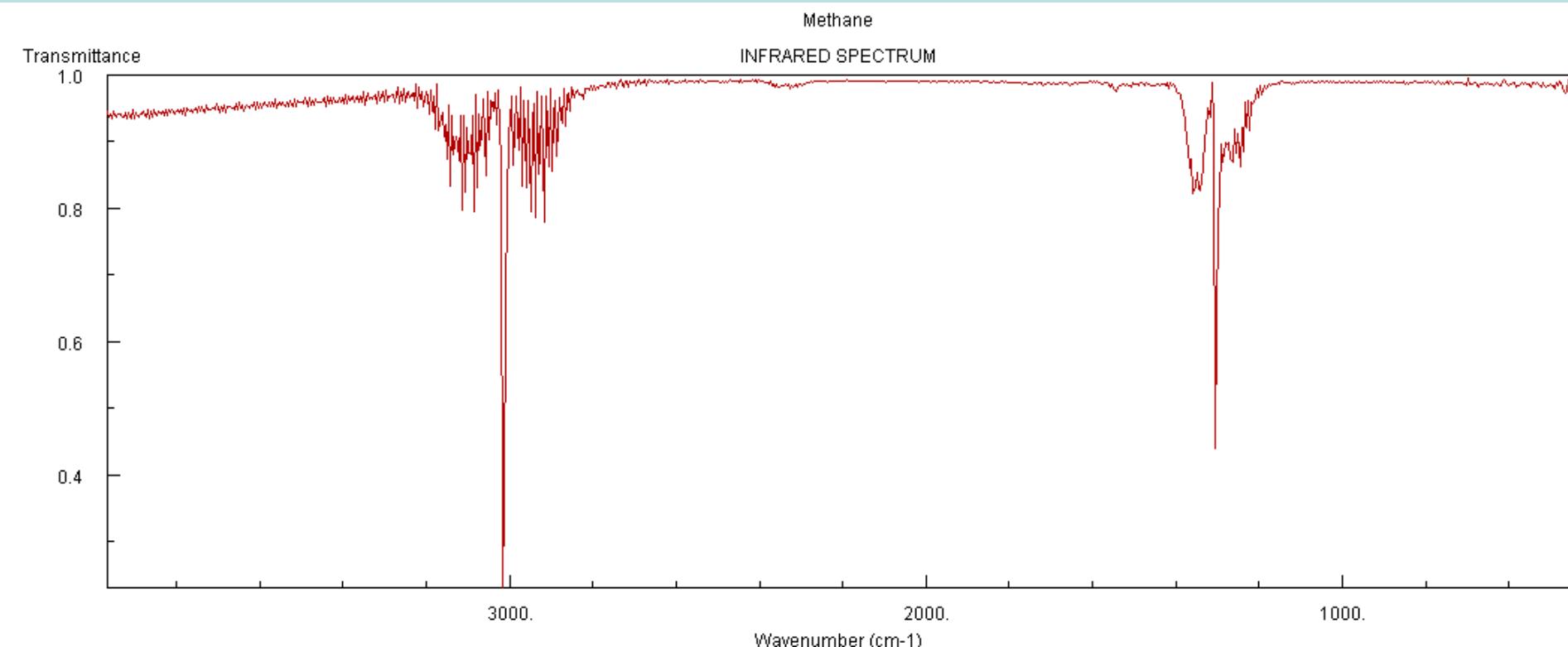


Asymmetric bend

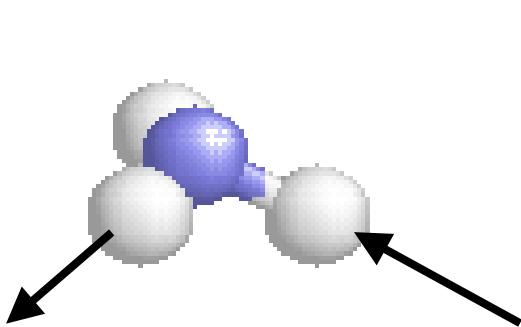
Espectro IR de Metano



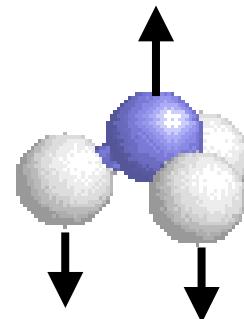
Espectro IR de Metano



Amoníaco NH₃ = 6 modos

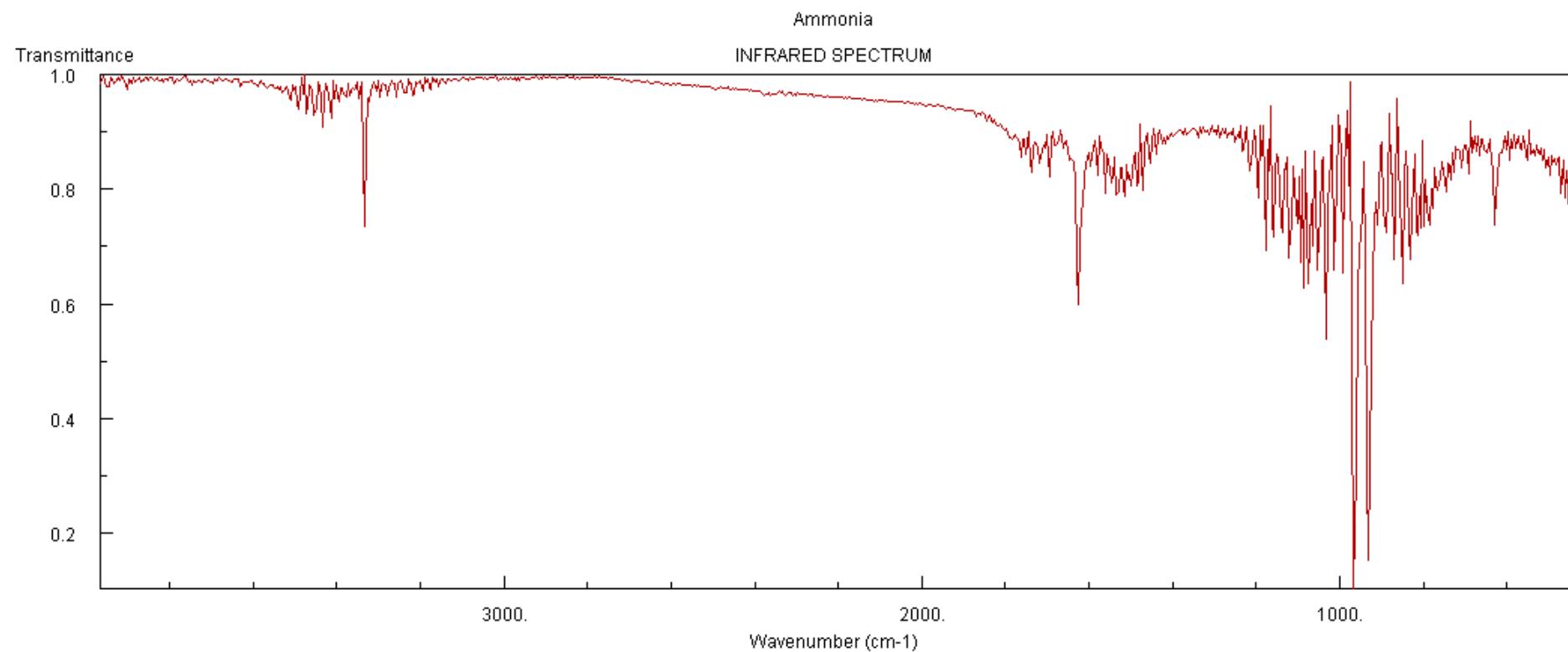


N-H
stretching asimétrico
(E)
3464 cm⁻¹
(IR intensidad = 0.073)



N-H
wagging
(A1)
1139 cm⁻¹
(IR intensidad = 1.0)

Espectro IR de Amoníaco



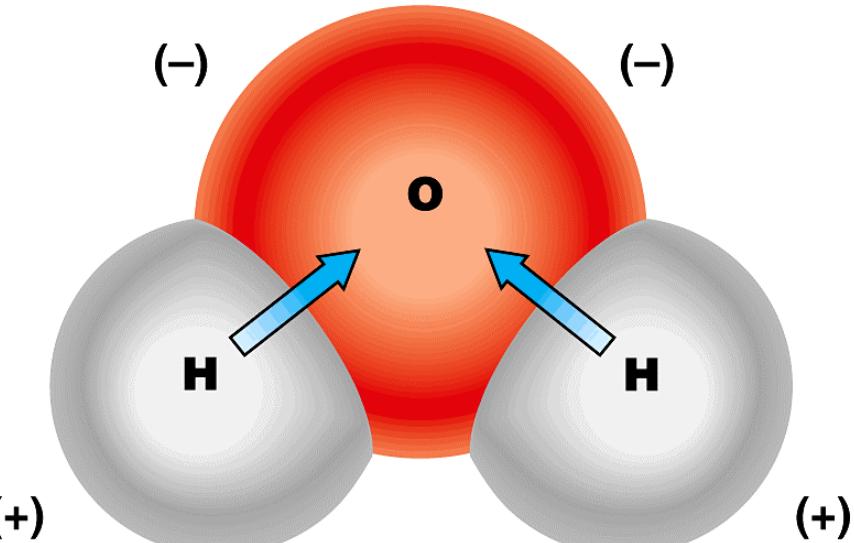
3464cm^{-1}

1139 cm^{-1}

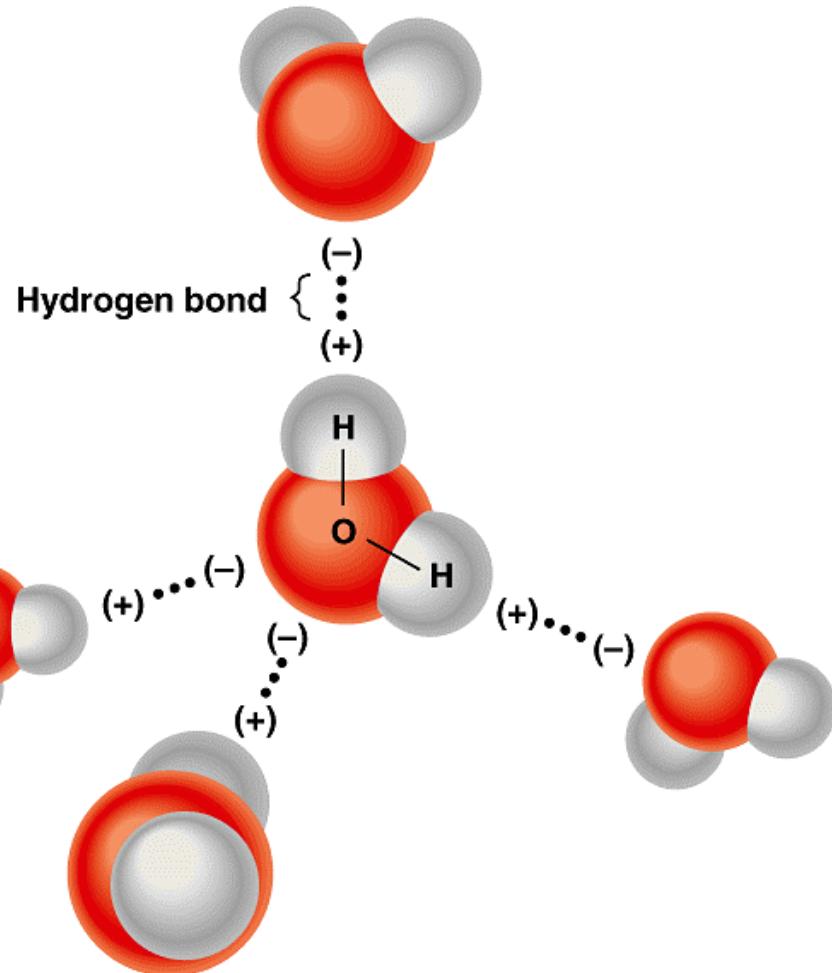
$\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{NH}_3 = \text{Gases invernadero}$

Enlaces en agua

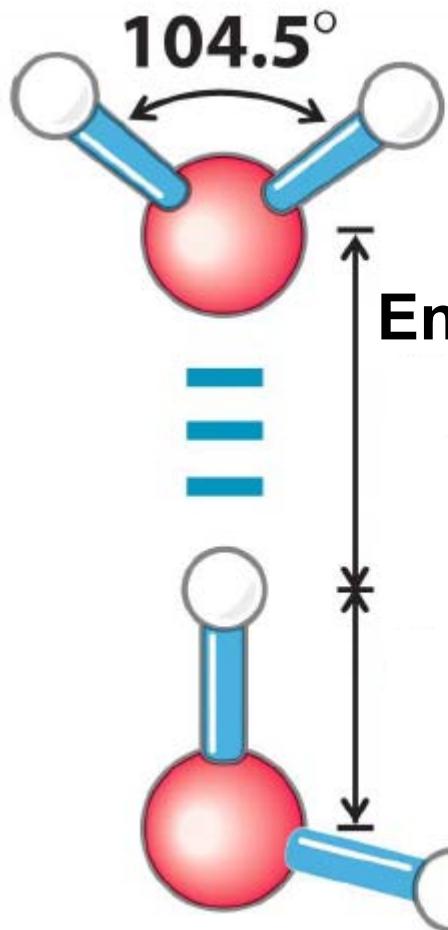
- Enlace Covalente Polar
- Enlace Hidrógeno



Copyright © 2003 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.



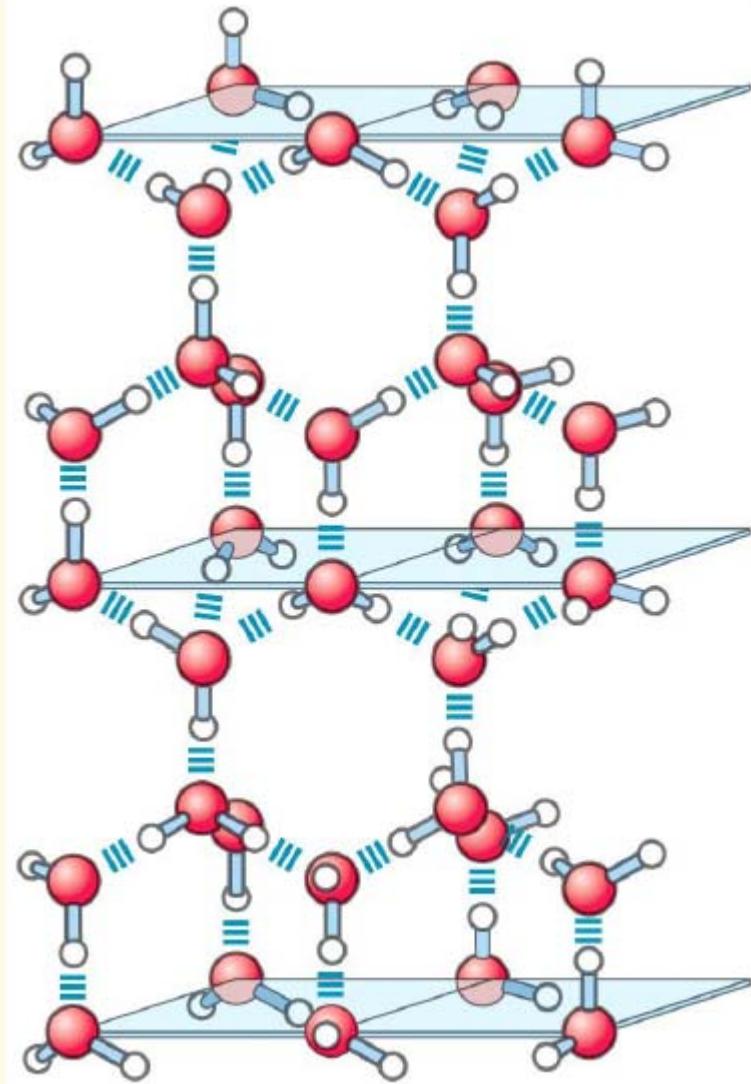
Copyright © 2003 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.



Enlace Hidrógeno

0.177 nm

0.0965 nm
Covalente

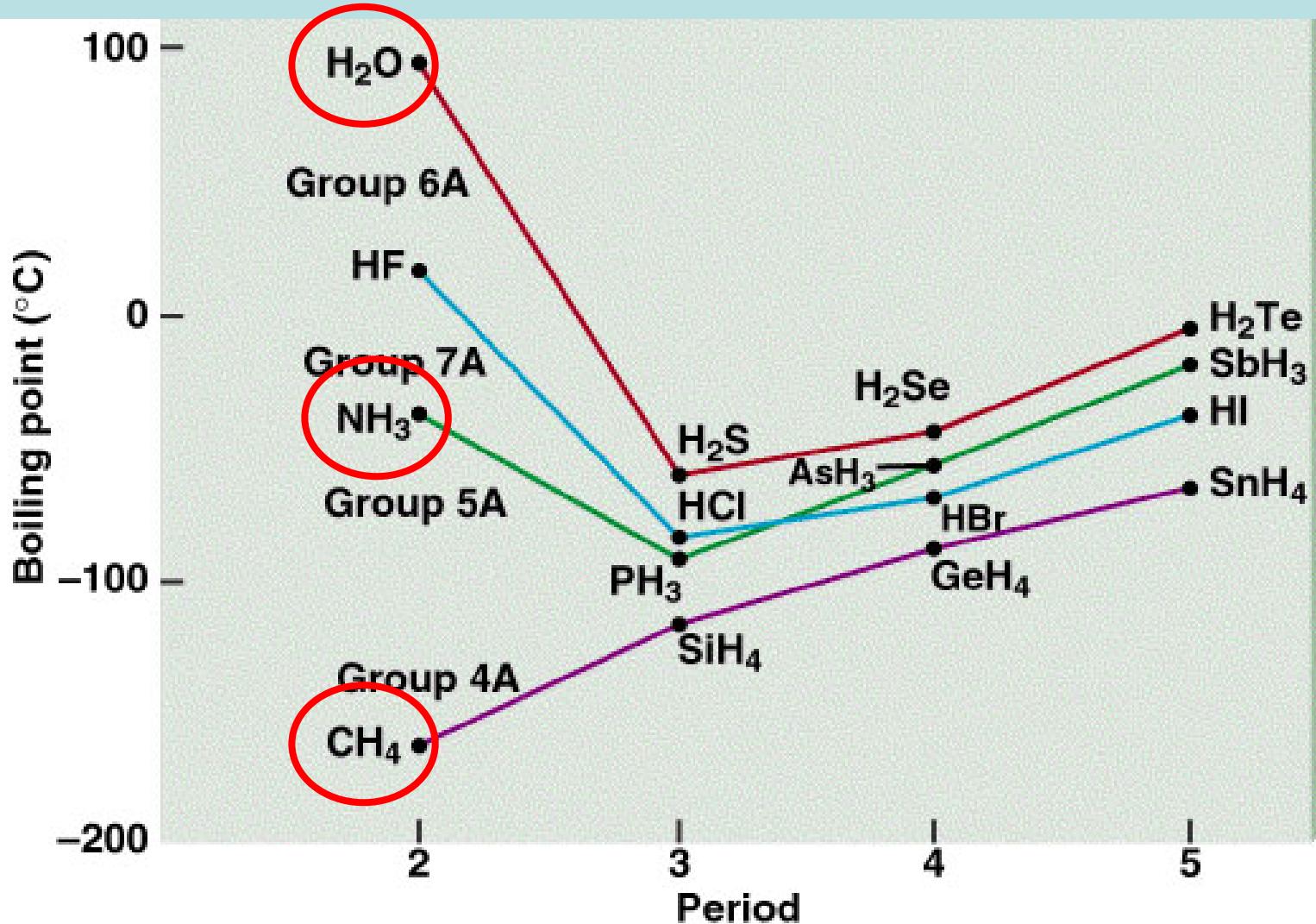


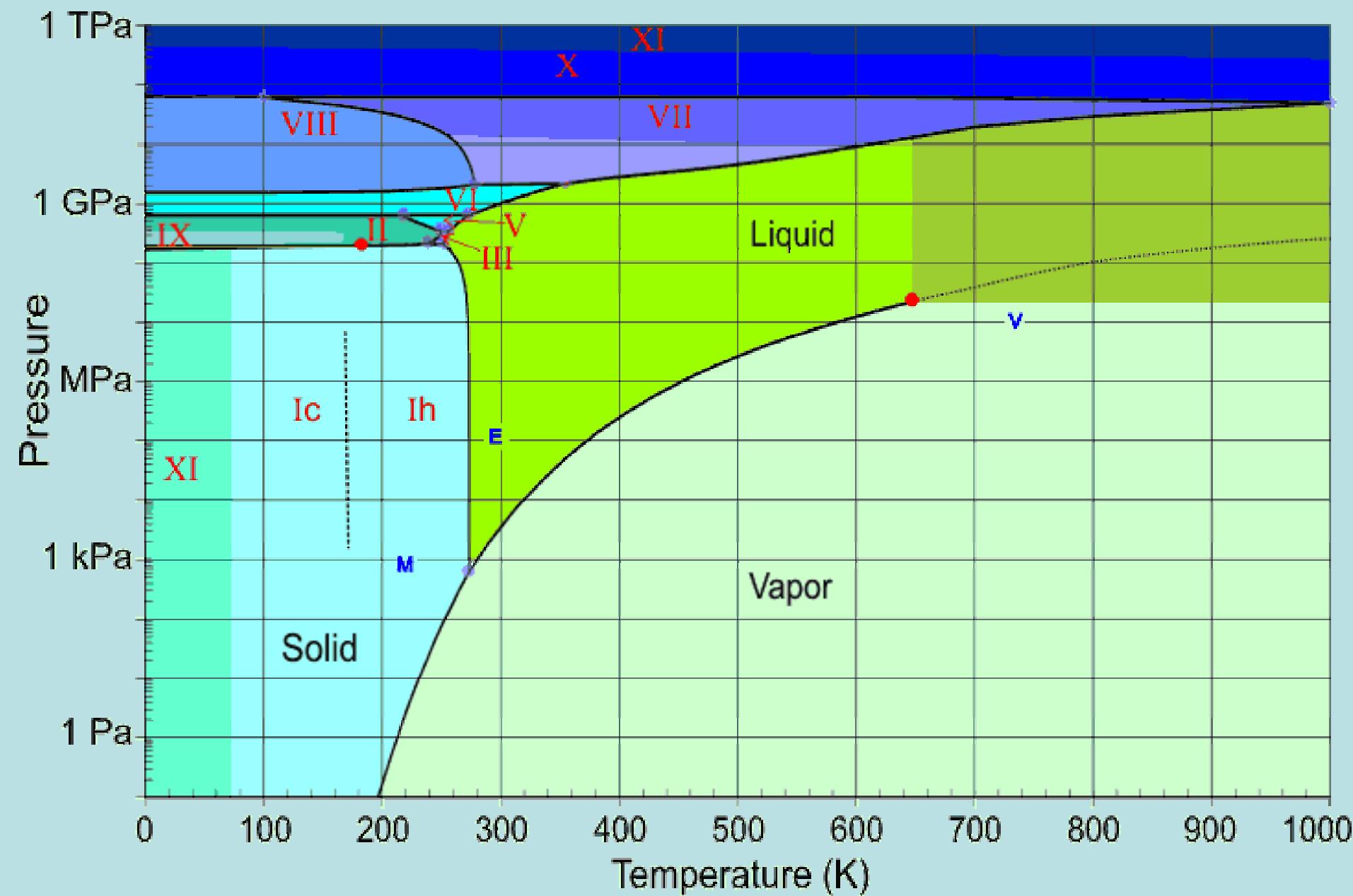
Propiedades del Agua



Enlace hidrógeno hace el agua cohesiva → tensión superficial

Consecuencias del Enlace Hidrógeno

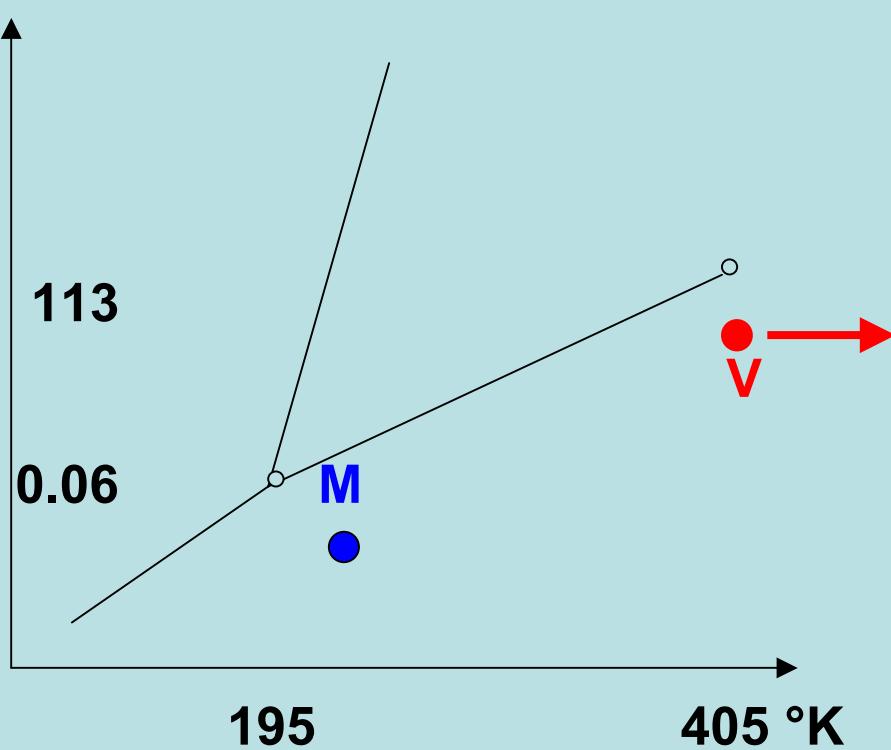
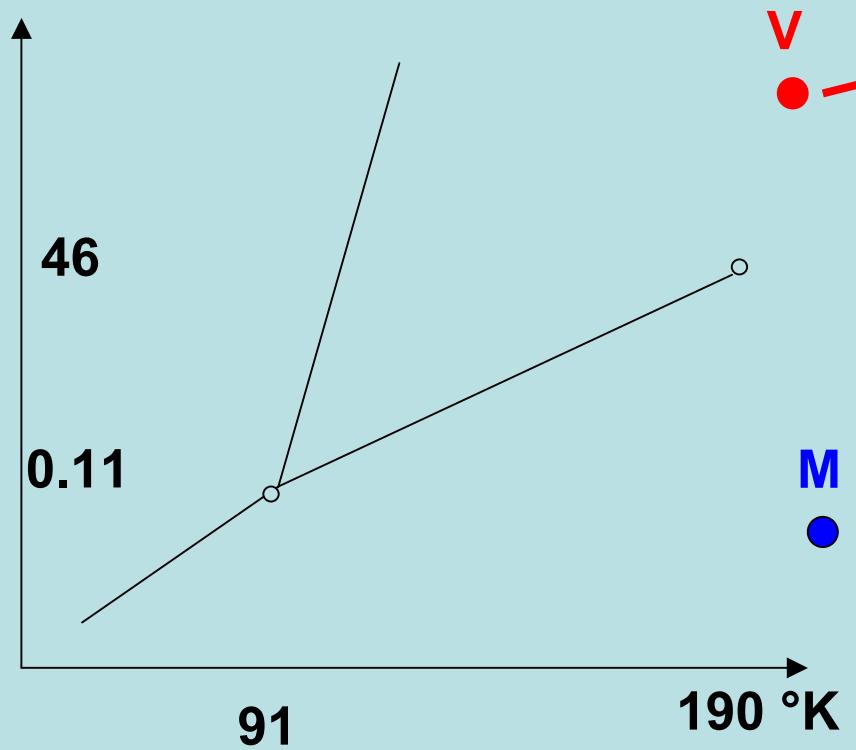




	$T_T(^{\circ}\text{K})$	$P_T(\text{atm})$	$T_c(^{\circ}\text{K})$	$P_c(\text{atm})$
H_2O	273	0.006	647	220
CH_4	91	0.11	190	46
NH_3	195	0.06	405	113

V = 92 atm, 464°C (737 °K)

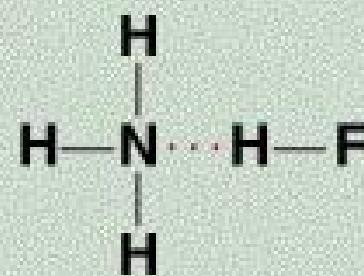
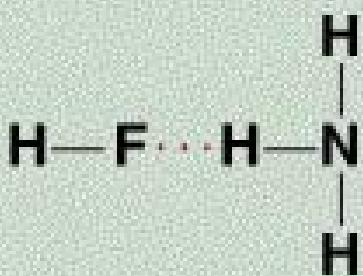
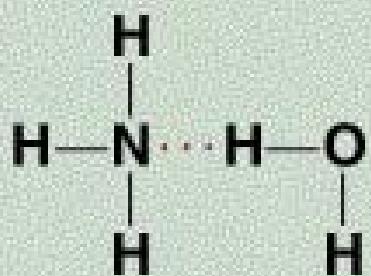
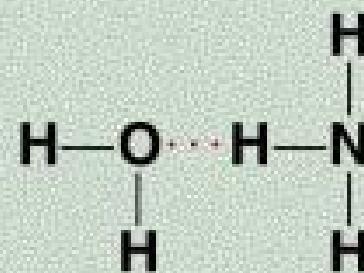
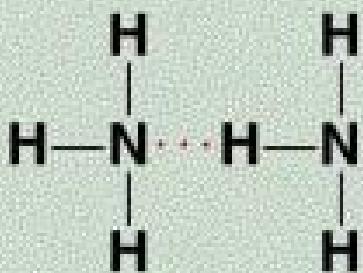
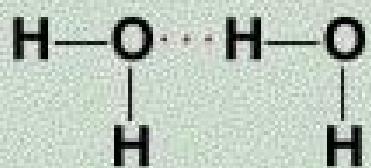
M = 0.01 atm, -46 °C (227 °K)



Efectos de los Enlaces Hidrógeno

- Altos puntos de ebullición y bajas presiones de vapor para agua, ácido sulfúrico, amoníaco y compuestos orgánicos que contienen grupos -OH o -NH₂
- Estabilidad y conformación de grandes moléculas biológicas como DNA.
- Procesos bioquímicos que pueden ocurrir a temperatura ambiente.

Enlaces -H



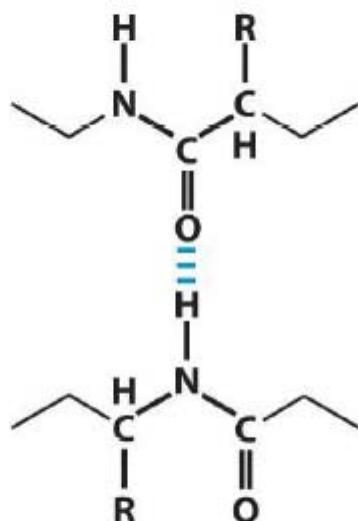
Between the hydroxyl group of an alcohol and water



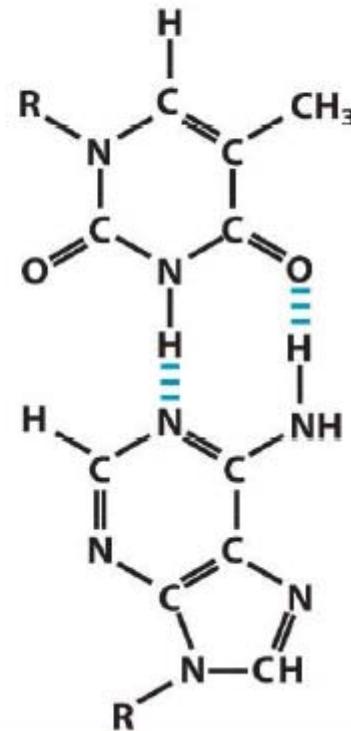
Between the carbonyl group of a ketone and water



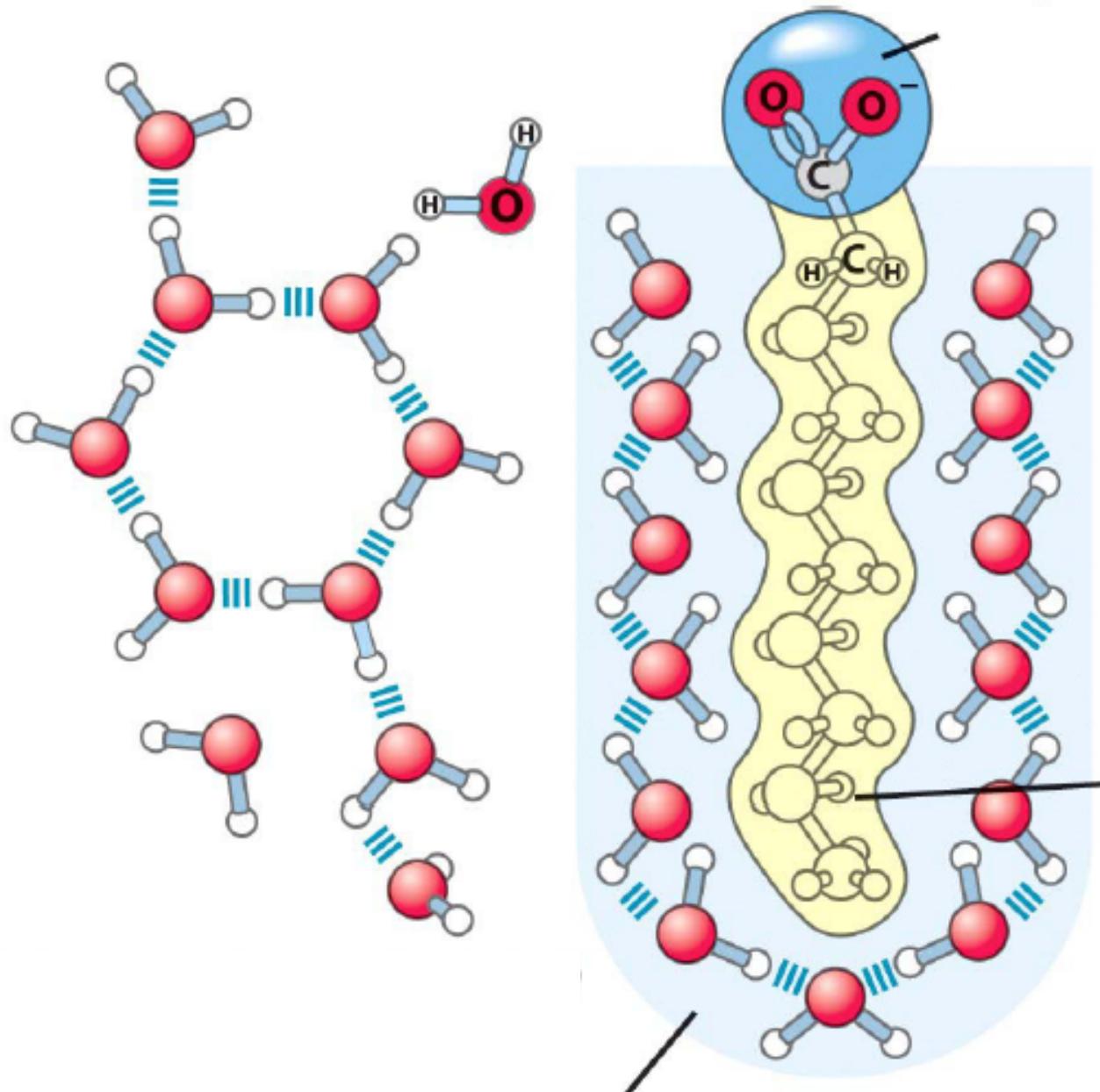
Between peptide groups in polypeptides



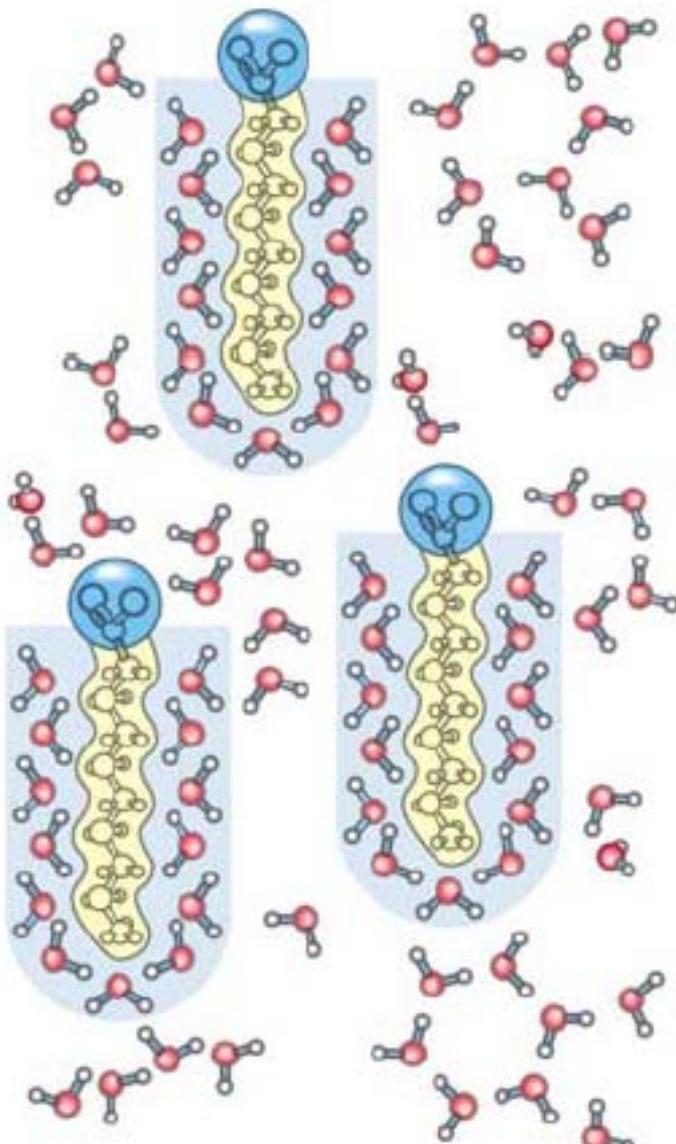
Between complementary bases of DNA



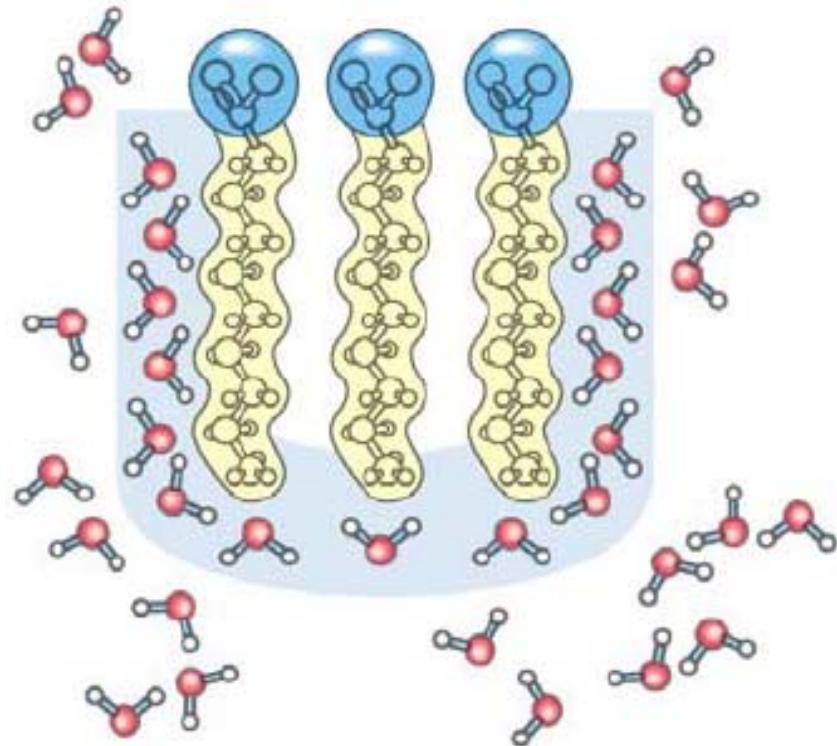
Moléculas Amfipáticas = Building Blocks en Bioquímica



Auto- Ordenamiento



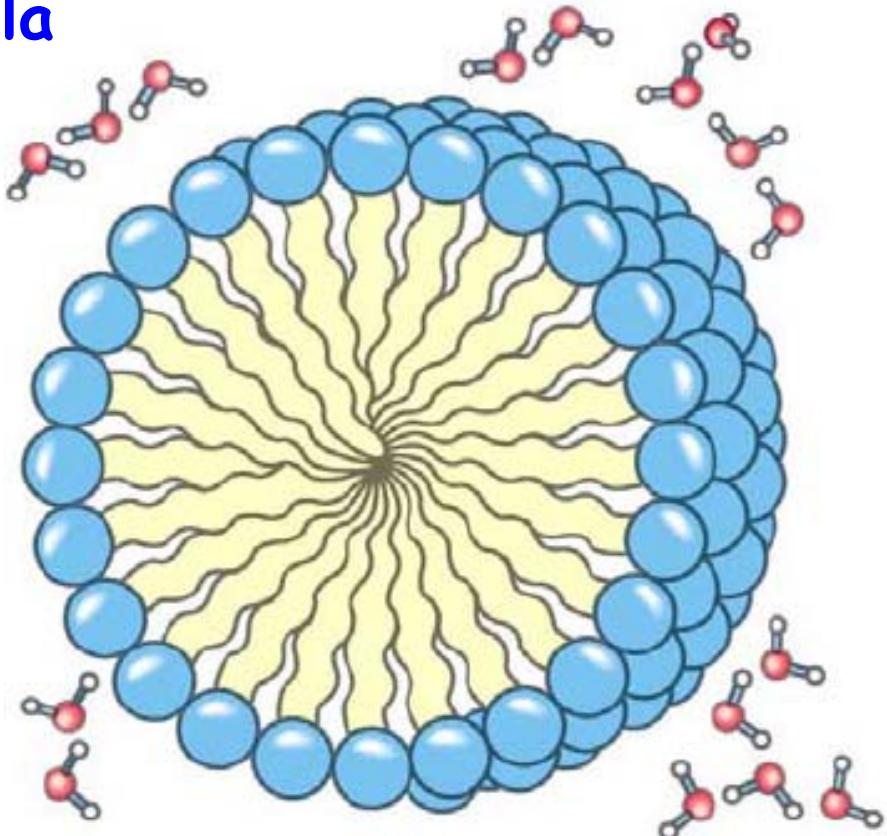
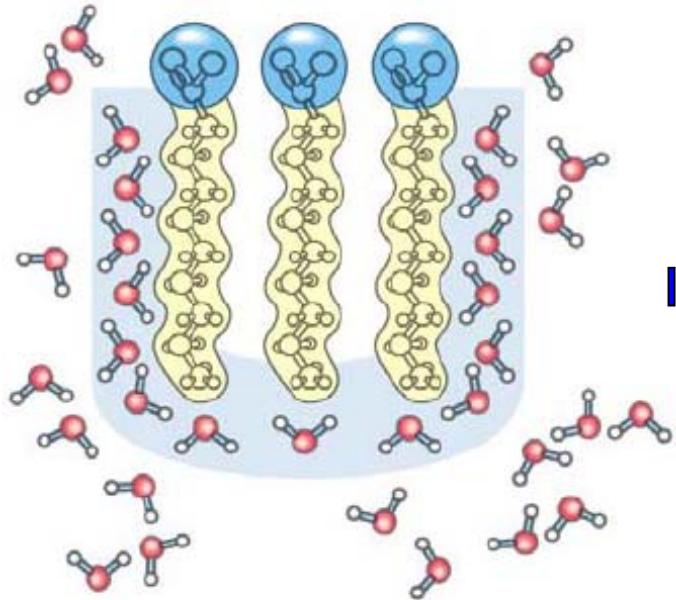
Auto- Ordenamiento



Lípidos dispersos
en H_2O

Racimos de Lípidos

Micela



Membrana celular

Vida basada en Amoníaco

Vida basada en amoníaco



"Ammonia! Ammonia!"

R Grossman

Drawing by R. Grossman; © 1962.
The New Yorker Magazine, Inc.

Vida basada en amoníaco

¿Una bioquímica alternativa en la que el agua fuera reemplazada por amoníaco líquido como solvente?

El agua tiene numerosos análogos amoniacales.

EJ.: análogo amoniacal de metanol, CH_3OH , es metilamina, CH_3NH_2 .

Possible armar contrapartes amoniacales de proteínas y ácidos nucleicos + el hecho que compuestos orgánicos, los péptidos, pueden existir sin alteración en el sistema amoniacal.

Las moléculas de amida, que sustituyen los aminoácidos normales, podrían tener condensación para formar polipéptidos, los que serían casi idénticos en forma a aquellos encontrados en las formas de vida terrestres.

⇒ Posibilidad de evolución biológica en mundos ricos en amoníaco tales como los gigantes gaseosos (Júpiter) y sus lunas.

Reacciones Ácido-Base para vida basada en Amoníaco

INORGANICO	HCl	+	NaOH	\rightarrow	NaCl	+	H ₂ O	Vida-Acuosa
	HOH	+	NaNH ₂	\rightarrow	NaOH	+	NH ₃	Vida Amoniacal
ORGANICO	CH ₃ COO H	+	NaOH	\rightarrow	CH ₃ COONa	+	H ₂ O	Vida-Acuosa
	CH ₃ CON H ₂	+	NaNH ₂	\rightarrow	CH ₃ CONHNa	+	NH ₃	Vida Amoniacal
	Ácido	+	Base	\rightarrow	Sal	+	Solvente	

Disociación del Solvente Vital

Solvente	Aniones			Cationes	
H ₂ O	OH ⁻	O ⁼		H ⁺	H ₃ O ⁺
NH ₃	NH ₂ ⁻	NH ⁼	N ³⁻	H ⁺	NH ₄ ⁺

Similitudes con agua.

- Existe un sistema completo de química orgánica e inorgánica en solución amoniacal en lugar de acuosa.
 - Amoníaco disuelve la mayoría de compuestos orgánicos tan bien o mejor que agua
 - Disuelve muchos metales elementales, incluyendo Sodio, Magnesio y Aluminio, directamente a solución. Otros elementos, tales como Yodo, Azufre, Selenio y Fósforo también son algo solubles en amoníaco con mínima reacción. Todos esos elementos importantes para las rutas de la síntesis prebiótica.
 - Rango de liquidez del amoníaco líquido (44 °C a 1 atm) es bajo para la biología. Pero, si se eleva la presión de la superficie planetaria, se amplía el rango de liquidez. A 60 atm, p. ej. (menor que las presiones disponibles en Júpiter o Venus) el amoníaco ebulle a 98 °C en lugar de -33 °C) ⇒ rango de liquidez = 175 °C.
- La vida basada en amoníaco no necesita necesariamente ser de baja temperatura**

- Constante dieléctrica de $\text{NH}_3 \approx \frac{1}{4}$ de la del H_2O : es un aislador más pobre.
- $\Delta H_{\text{fusión}}$ de amoníaco es mayor, relativamente más difícil de congelar en el punto de fusión. Calor específico ligeramente mayor que el del agua y mucho menos viscoso (fluye mejor).
- La química ácido-base del amoníaco ha sido estudiada extensivamente y es tan rica en detalles como la de sistemas acuáticos.
- Como solvente vital, es difícilmente inferior al agua. Sin embargo, una bioquímica basada en amoníaco puede desarrollarse a lo largo de completamente diferentes líneas. Hay probablemente tantas posibilidades diferentes en sistemas carbono-amoníaco como los hay en sistemas carbono-agua.

El solvente vital de los organismos vivos debe ser capaz de disociarse en aniones y cationes (para que ocurran las reacciones ácido-base). En el solvente amoníaco, ácidos y bases son diferentes a las de sistemas acuosos (acidez y basicidad se definen relativo al medio en que se disuelven).

En el sistema amoniacal, el agua, que reacciona con amoníaco líquido para dar el ión NH_4^+ , sería un ácido fuerte – muy hostil para la vida. “Para los astrónomos “amoniacales”, nuestro planeta tendría océanos algo parecido a mares de ácido caliente”.

El agua y el amoníaco no son químicamente idénticos, sólo análogos. Habrá una bioquímica muy diferente. Se ha sugerido, por ejemplo, que las formas vivas basadas en NH_3 podrían usar cloruros de cesio y rubidio para regular el potencial eléctrico de las membranas celulares. Estas sales son más solubles en amoníaco líquido que las sales de potasio o sodio utilizadas por la vida terrestre.

Características negativas

El calor de vaporización de amoníaco es solamente la mitad de la del agua y su tensión superficial sólo un tercio.

En consecuencia, los enlaces hidrógenos que existen entre moléculas de amoníaco son mucho más débiles que los del agua, luego el amoníaco sería menos capaz de concentrar moléculas no-polares a través de efectos hidrofóbicos.

Sin esta habilidad, la pregunta es ¿cuán bien el amoníaco puede retener juntas moléculas prebióticas suficientemente bien para permitir la formación de un sistema que se auto-reproduce?

Otras Opciones de solventes

- **Ácido fluorhídrico (HF)**, tiene un rango de liquidez mayor que el agua, forma enlaces hidrógeno y una química ácido-base (donde H_2SO_4 y HNO_3 son bases). Tiene también una constante dieléctrica y calor específico grandes. Sin embargo es extremadamente escaso en el cosmos. Fósforo es igualmente escaso y sin embargo de importante participación en la bioquímica terrestre.
- **Ácido cianhídrico líquido (HCN)** es otra posibilidad. Es razonablemente abundante en el cosmos. HCN es un buen solvente orgánico e inorgánico, tiene un rango de liquidez adecuado, forma enlaces hidrógeno y posee una constante dieléctrica y calor específico grandes.

Ácido cianhídrico líquido (HCN) (cont.) posee una viscosidad 5 veces menor a la del agua.

Dificultad: tiene una química complicada debido a su tendencia a polimerizar.

- **Ácido sulfídrico (H_2S)** es el análogo de azufre del agua. Oxígeno y Azufre pertenecen al mismo grupo VI en la Tabla Periódica con propiedades química similares. Sin embargo H_2S no tiene las mismas propiedades solvatantes del agua. H_2S forma enlaces hidrógeno muy débiles, una constante dieléctrica baja y es un pobre solvente inorgánico. Posee un rango de liquidez pequeño ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que significa que sería un solvente adecuado en planetas de atmósferas densas y pequeñas variaciones diarias de temperatura.

Constantes físicas de solventes de interés Xenobioquímico

Possible Life Solvent	Chemical Formula	Molecular Weight	Liquidity Range	Melting Point	Boiling Point	Heat of Fusion	Heat of Vaporization	Typical Dielectric Constant	Typical Viscosity
		(gm/mole)	(K)	(K)	(K)	(kcal/mole)	(kcal/mole)		(centipoises)
Sulfur	S ₂	64.1	331.8	386.0	717.6	---	23.2	3.48	1
Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	98.1	327.6	283.5	611.1	2.56	12.0	100.	48.4
Glycerol	H ₂ H ₈ O ₃	92.1	271.4	291.7	(563.1)	4.42	18.19	42.5	10 ² – 10 ⁶
Phosphorous sesquisulfide	P ₄ S ₃	220.1	234.0	447.1	681.1	2.002	16.06	---	0.10
Acetic anhydride	(CH ₃ CO) ₂ O	102.1	213.1	200.0	413.1	---	6.76	6.3	0.851
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.1	192.8	158.6	351.4	1.20	10.9	24.3	1.078
Formamide	HCONH ₂	45.0	190.4	275.7	466.1	---	15.0	111.	3.31
Methanol	CH ₃ OH	32.0	162.5	175.3	337.8	0.759	8.42	32.6	0.544
Carbon disulfide	CS ₂	76.1	157.1	162.4	319.5	1.05	6.7	3.0	0.436
Arsenic trichloride	AsCl ₃	181.3	143.0	260.1	403.1	---	12.6	12.6	1.23
Phosgene	COCl ₂	98.9	136.2	145.1	281.3	1.37	6.22	4.34	---
Hydrazine	N ₂ H ₄	32.0	111.7	274.9	386.6	---	10.2	53.	1.12
Phosphorus oxychloride	POCl ₃	153.4	107.0	274.1	381.1	---	---	13.9	1.15
Hydrogen fluoride	HF	20.0	102.7	190.0	292.7	1.094	7.23	83.6	0.256
Acetic acid	CH ₃ COOH	60.1	101.5	289.7	391.2	2.76	5.81	9.7	1.16
WATER	H ₂ O	18.0	100.0	273.1	373.1	1.455	9.719	81.1	0.959
Formic acid	HCOOH	46.0	92.3	281.5	373.8	3.04	4.77	58.5	1.804

Constantes físicas de solventes de interés Xenobioquímico

Possible Life Solvent	Chemical Formula	Molecular Weight	Liquidity Range	Melting Point	Boiling Point	Heat of Fusion	Heat of Vaporization	Typical Dielectric Constant	Typical Viscosity
		(gm/mole)	(K)	(K)	(K)	(kcal/mole)	(kcal/mole)		(centipoises)
Mercury dibromide	HgBr ₂	360.4	82.3,	511.1	593.4	---	---	9.84	3.70
Fluorine oxide	F ₂ O	54.0	79.0	49.3	128.3	---	2.65	---	---
Formaldehyde	HCHO	30.0	71.0	181.1	252.1	---	5.92	---	---
Chlorine	Cl ₂	70.9	66.9	172.2	239.1	1.531	4.78	2.0	4.9
Sulfur dioxide	SO ₂	64.1	62.7	200.5	263.2	1.969	5.96	13.8	0.429
Nitrosyl chloride	NOCl	65.4	55.5	211.6	267.1	---	5.4	22.5	0.586
Ammonia	NH ₃	17.0	44.4	195.4	239.8	1.84	5.64	22.	0.265
Hydrogen cyanide	HCN	27.0	39.0	259.8	298.8	2.01	6.03	123.	0.201
Oxygen	O ₂	32.0	35.4	54.8	90.2	---	1.86	1.51	---
Nitrogen tetroxide	N ₂ 4	92.0	33.6	260.8	294.4	3.5	9.11	2.42	---
Hydrogen chloride	HCl	36.5	29.9	158.3	188.2	0.476	3.86	12.	0.51
Hydroxylamine	NH ₂ H	33.0	25.0	306.1	331.1	---	---	---	---
Hydrogen sulfide	H ₂ S	34.1	24.8	187.7	212.5	0.568	4.463	10.2	0.432
Methane	CH ₄	16.0	21.0	90.7	111.7	0.22	2.13	1.7	---

Constantes físicas de solventes de interés Xenobioquímico

Possible Life Solvent	Chemical Formula	Molecular Weight	Liquidity Range	Melting Point	Boiling Point	Heat of Fusion	Heat of Vaporization	Typical Dielectric Constant	Typical Viscosity
		(gm/mole)	(K)	(K)	(K)	(kcal/mole)	(kcal/mole)		(centipoises)
Hydrogen sulfide	H ₂ S	34.1	24.8	187.7	212.5	0.568	4.463	10.2	0.432
Methane	CH ₄	16.0	21.0	90.7	111.7	0.22	2.13	1.7	---
Chloroform	CHCl ₃	119.4	124.7	209.6	334.3	2.10	7.5	5.61	0.70
Carbon Tetrachloride	CCl ₄	153.8	99.7	250.1	349.8	0.783	8.27	2.23	1.33
Methyl chloride	CH ₃ Cl	50.5	73.2	176.1	249.3	---	5.38	12.6	0.183